EXERCICE I – LUTTE CONTRE LES MOUSTIQUES (9 points)



Photo de James Gathany, CDC

Le développement spectaculaire des transports permet à des millions de personnes de voyager partout dans le monde.

Ces déplacements induisent parfois des risques, en particulier la propagation de maladies transmises par les moustiques.

Une des solutions pour éviter les piqûres est de repousser les moustiques en utilisant des produits répulsifs cutanés.

L'EHD ou 2-éthylhexan-1,3-diol est un composé organique de synthèse découvert en 1935 et présentant une activité répulsive vis-à-vis des moustiques. L'objectif de cet exercice est d'étudier une voie de synthèse en trois étapes de l'EHD.

Données :

- Masses volumiques, masses molaires et températures d'ébullition :

	Butan-1-ol $C_4H_{10}O$	Butanal C_4H_8O	Acide butanoïque $C_4H_8O_2$
Température d'ébullition (°C)	117	75	162
Masses volumiques ($g.mL^{-1}$)	0,81	0,80	0,96
Masses molaires ($g.mol^{-1}$)	74,0	72,0	88,0

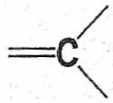
- Électronégativités χ comparées : $\chi(H) \approx \chi(C) < \chi(O)$

- Table de référence pour la spectroscopie infrarouge :

Liaison	Nombre d'onde (en cm^{-1})
O - H (*alcool lié*)	3200 – 3600
C_{tri} - H (*alcène*)	3030 – 3100
C_{tri} - H (*aldéhyde*)	2700 – 2900
O - H (*acide carboxylique*)	2500 – 3200
C_{tri} = O (*acide carboxylique*)	1700 – 1725

Liaison	Nombre d'onde (en cm^{-1})
C_{tri} = O (*aldéhyde / cétone*)	1650 – 1730
C_{tri} = C_{tri} (*alcène*)	1620 – 1690
$C_{tét}$ - H (*alcane*)	1430 – 1480
$C_{tét}$ - O (*alcool*)	1010 – 1200

$C_{tét}$:carbone tétragonal	

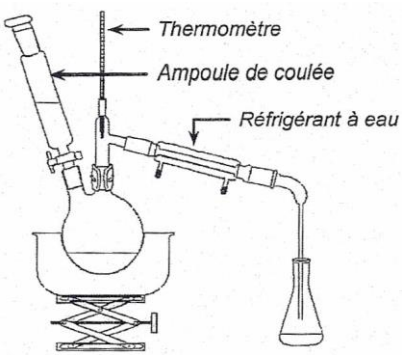
C_{tri} : carbone trigonal	

1. Étape 1 du schéma de synthèse de l'EHD

Cette première étape est l'oxydation du butan-1-ol par le permanganate de potassium pour obtenir le butanal selon la réaction d'équation :

$$5\ C_4H_{10}O_{(\ell)} + 2\ MnO_4^-{}_{(aq)} + 6\ H^+_{(aq)} \rightarrow 5\ C_4H_8O_{(\ell)} + 2\ Mn^{2+}_{(aq)} + 8\ H_2O_{(\ell)}$$

Pour produire le butanal, on utilise le montage ci-contre. Initialement, le ballon contient 2,0 mL de butan-1-ol. L'ampoule de coulée permet d'introduire dans le ballon une solution oxydante de permanganate de potassium ($K^+_{(aq)} + MnO_4^-{}_{(aq)}$), de concentration molaire $C = 4{,}5 \times 10^{-1}$ mol.L^{-1}.
Ce montage permet à la fois de synthétiser le butanal et de l'extraire du milieu réactionnel par distillation simple.
Si la solution de permanganate de potassium est introduite trop rapidement, le butanal formé peut être oxydé en acide butanoïque. On l'introduit donc goutte à goutte dans le milieu réactionnel.



La synthèse est réalisée en présence d'une solution aqueuse d'acide sulfurique ($2H^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$) et à une température de 75°C.

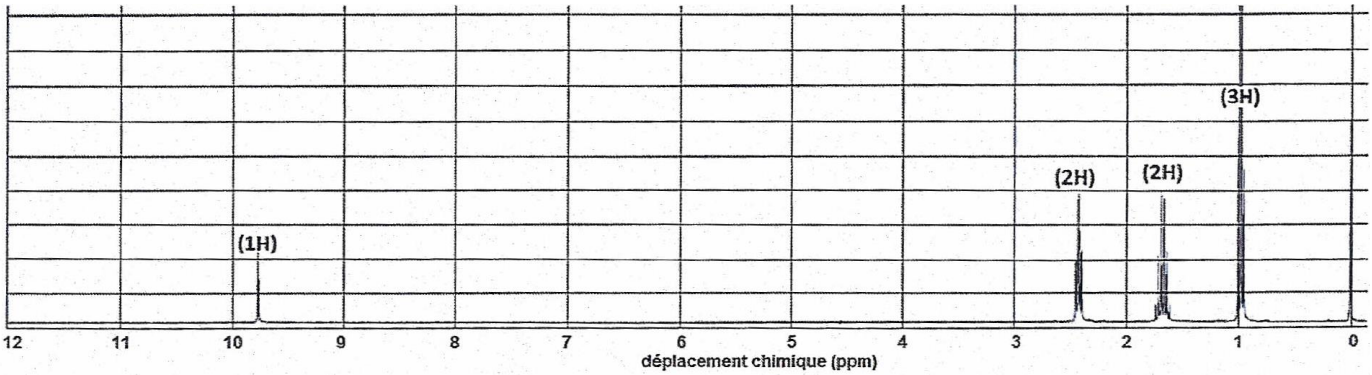
1.1. Donner la formule topologique du butan-1-ol.

1.2. Indiquer pourquoi l'utilisation du montage de distillation simple permet d'extraire le butanal du milieu réactionnel.

1.3. Dans l'hypothèse d'une oxydation de la totalité du butan-1-ol, vérifier que la masse maximale de butanal est égale à 1,6 g.

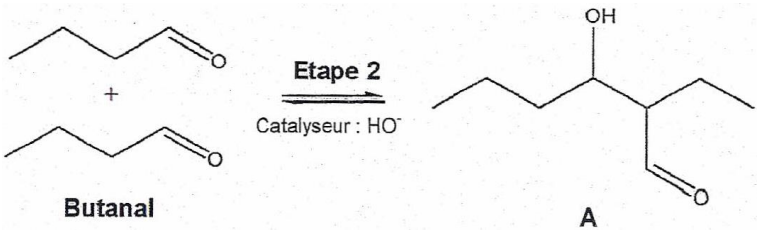
1.4. Déterminer le volume de solution de permanganate de potassium nécessaire à introduire dans l'ampoule de coulée pour oxyder tout le butan-1-ol initialement présent.

1.5. Le spectre RMN du produit obtenu dans le distillat est donné ci-dessous.
Les indications portées au-dessus de chaque signal correspondent au nombre d'atomes d'hydrogène présents dans le groupe de protons équivalent correspondant au signal ; la multiplicité n'est pas exploitable.
Vérifier que ce spectre est compatible avec la molécule de butanal.
Préciser, en la justifiant, la multiplicité du signal à 1 ppm.



2. Étape 2 du schéma de synthèse de l'EHD

L'étape 2 de la synthèse de l'EHD est réalisée en milieu basique et met en jeu deux molécules de butanal.
Elles réagissent ensemble pour former une molécule polyfonctionnelle, notée **A**.



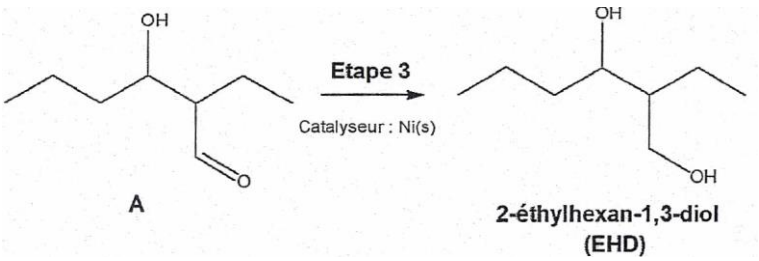
À l'échelle microscopique, il est possible d'expliquer la formation du produit **A** à l'aide du mécanisme réactionnel reproduit sur l'**ANNEXE à rendre avec la copie**.

2.1. Sur l'**ANNEXE à rendre avec la copie**, utiliser le formalisme des flèches courbes pour rendre compte de la deuxième étape du mécanisme réactionnel.

2.2. Pourquoi peut-on dire que l'ion hydroxyde joue le rôle de catalyseur dans la transformation du butanal en produit **A** ? On se référera à l'**ANNEXE à rendre avec la copie**.

3. Étape 3 du schéma de synthèse de l'EHD

L'étape 3 de la synthèse de l'EHD est une réaction d'hydrogénation de la double liaison C=O catalysée par le nickel métallique. Cette réaction a lieu à la surface du catalyseur.



3.1. Proposer une explication au fait que l'on utilise pour cette réaction d'hydrogénation, une poudre fine de nickel plutôt qu'un bloc de nickel de même masse.

3.2. Une analyse par spectroscopie infrarouge du mélange final obtenu dans l'étape 3, décrite ci-dessus, permettrait-elle de détecter la présence de traces du composé **A** ? Justifier votre réponse.

3.3. Recopier la formule topologique de la molécule d'EHD. À partir de cette formule, justifier la terminaison « diol » dans le nom de la molécule. Identifier et numéroter la chaîne carbonée principale de la molécule d'EHD afin de justifier le nom donné à cette molécule.

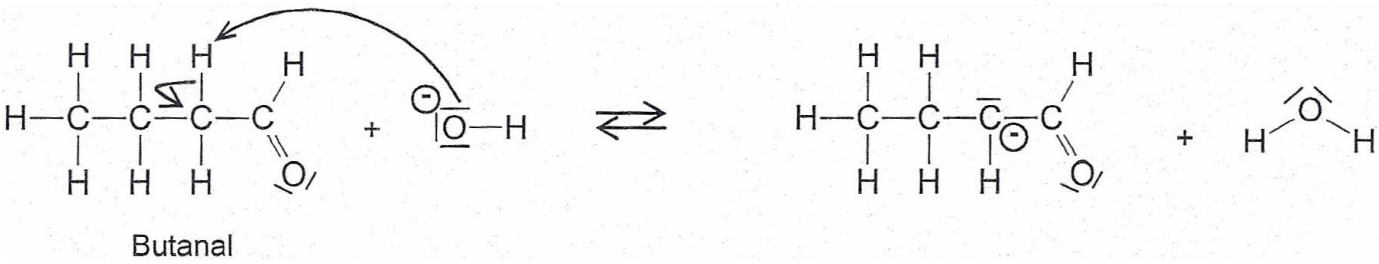
3.4. La molécule d'EHD possède-t-elle des stéréoisomères de configuration ? Justifier la réponse.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

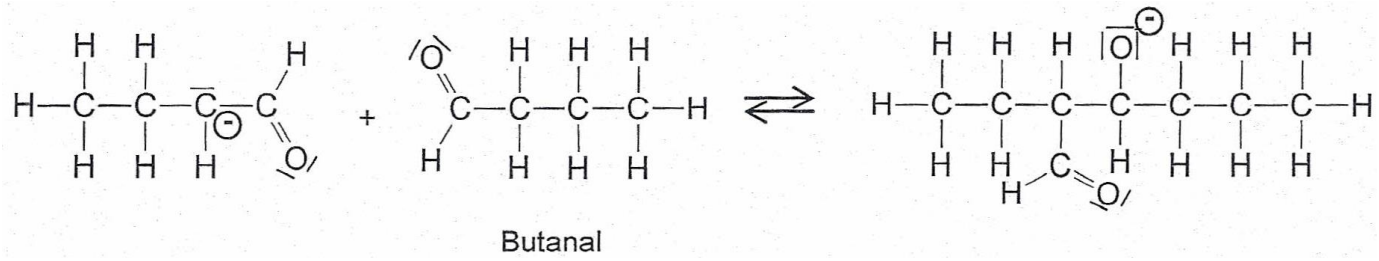
ANNEXE DE L'EXERCICE I

Questions 2.1. et 2.2.

Première étape du mécanisme réactionnel



Deuxième étape du mécanisme réactionnel



Troisième étape du mécanisme réactionnel

